

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-063918

(43)Date of publication of application : 28.02.2002

(51)Int.Cl. H01M 8/02
H01B 1/06
H01M 6/18
H01M 8/10
H01M 10/40
H01M 12/08

(21)Application number : 2000- (71)Applicant : SONY CORP
248033

(22)Date of filing : 18.08.2000 (72)Inventor : KOZUKA TAKEAKI
HIKUMA KOICHIRO

(54) PROTON CONDUCTOR AND ELECTROCHEMICAL DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a proton conductor and an electrochemical device which has high film strength and gas permeation prevention ability and has good thinning property, acid resistance and thermal resistance.

SOLUTION: The proton conductor includes at least one of resins selected from polyvinyl chloride, vinyl chloride copolymer, polyethylene, polypropylene, polycarbonate, polyethylene oxide, perfluorosulfonic acid series resin and a group of their derivatives, and a

fullerene guide material which is constituted by introducing a group dissociable from proton (H^+) to carbon atom composing fullerene molecule. This proton conductor is used for an electrochemical device such as a fuel cell or the like.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Polyvinyl chloride a VCM/PVC system

copolymer polyethylene polypropylene At least one sort of resin chosen from a group which consists of polycarbonate polyethylene oxide polyphenylene oxide perfluoro sulfonic acid system resin and these derivatives A proton conductor containing a fullerene derivative which introduces a proton (H^+) dissociative basis into a carbon atom which constitutes a fullerene molecule.

[Claim 2] The proton conductor according to claim 1 whose content of said resin is 50 or less % of the weight.

[Claim 3] The proton conductor according to claim 1 whose basis of said proton dissociation nature is $-XH$ (arbitrary atoms in which X has a divalent joint hand or an atom group and H are hydrogen atoms.).

[Claim 4] The proton conductor according to claim 1 whose basis of said proton dissociation nature is $-OH$ or $-YOH$ (Y is arbitrary atoms or an atom group who has a divalent joint hand.).

[Claim 5] The proton conductor according to claim 4 whose basis of said proton dissociation nature is a basis chosen from $-OPO[SO_3H \text{ and } -](OH) -OH-OSO_3H-COOH$ or 3.

[Claim 6] The proton conductor according to claim 1 in which said fullerene molecule is the spherical carbon cluster molecule C_m ($m = 366070767880$ and 8284 grades).

[Claim 7] It consists of the 1st pole the 2nd pole and a proton conductor pinched among these two poles This proton conductor Polyvinyl chloride a VCM/PVC system copolymer polyethylene At least one sort of resin chosen from a group

which consists of polypropylenepolycarbonatepolyethylene oxidepolyphenylene oxideperfluoro sulfonic acid system resinand these derivativesAn electrochemical device containing a fullerene derivative which introduces a proton (H^+) dissociative basis into a carbon atom which constitutes a fullerene molecule.[Claim 8]The electrochemical device according to claim 7 whose content of said resin is 50 or less % of the weight.[Claim 9]The electrochemical device according to claim 7 whose basis of said proton dissociation nature is $-XH$ (arbitrary atoms in which X has a divalent joint hand or an atom groupand H are hydrogen atoms.).

[Claim 10]The electrochemical device according to claim 7 whose basis of said proton dissociation nature is $-OH$ or $-YOH$ (Y is arbitrary atoms or an atom group who has a divalent joint hand.).

[Claim 11]The proton conductor according to claim 10 whose basis of said proton dissociation nature is a basis chosen from $-OPO[SO_3H$ and $-](OH)-OH-OSO_3H-COOH$ or $_3$.

[Claim 12]The proton conductor according to claim 1 in which said fullerene molecule is the spherical carbon cluster molecule C_m ($m= 366070767880$ and 8284 grades).

[Claim 13]The electrochemical device according to claim 7 at least whose one side is a gas electrode among said 1st pole or said 2nd pole.

[Claim 14]The electrochemical device according to claim 13 constituted as a fuel cell.

[Claim 15]The electrochemical device according to claim 13 constituted as an air cell.

[Claim 16]The electrochemical device according to claim 7 either [at least / whose] said 1st pole or said 2nd pole is an active material nature electrode.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a proton (H^+) conductor and an electrochemical device.

[0002]

[Description of the Prior Art] The thing using a polymer material of proton (hydrogen ion) conductivity like perfluoro sulfonic acid type resin (Nafion made from Du Pont (R) etc.) is known as a fuel cell of the polymers solid oxide type for a recent-years for example car drive.

[0003] Polymolybdenum acids and an oxide with many water of hydrations such as $H_3Mo_{12}PO_{40}$ and $29H_2OSb_2O_5 \cdot 5.4H_2O$ are also known as a comparatively new proton conductor.

[0004] When these polymer materials and hydrate compounds are placed by the damp or wet condition they show high proton conductivity near ordinary temperature.

[0005] Namely the proton ionized from the sulfonic group when perfluoro sulfonic acid type resin was taken for the example. The water which was combined with the moisture incorporated in large quantities into the polymers matrix (hydrogen bond) and was protonated. That is since an oxonium ion (H_3O^+) can be generated, the gestalt of this oxonium ion can be taken and a proton can move smoothly in the inside of a polymers matrix. This kind of matrix material can demonstrate the proton conduction effect that it is quite high also under ordinary temperature.

[0006] On the other hand, the proton conductor with which a transmission machine style completely differs from these is also recently developed.

[0007] That is even if the composite metal oxide which has perovskite structure such as $SrCeO_3$ which doped Yb did not use moisture as the moving medium having proton conductivity was found out. In this composite metal oxide it is thought that a proton carries out channeling of between the oxygen ion which forms the skeleton of a perovskite structure independently and conducts it.

[0008]However this conductive proton does not necessarily exist in a composite metal oxide from the start. When a perovskite structure contacts the steam contained in the surrounding controlled atmosphere, that hot water molecule reacts to the oxygen deficiency part currently formed by the dope into the perovskite structure and is considered that a proton will not occur without this reaction.

[0009]However as for various kinds of proton conductors mentioned above, the following problems are pointed out.

[0010]First in matrix materials such as said perfluoro sulfonic acid type resin in order to maintain the conductivity of a proton highly, it is required during use to be placed by continuously sufficient damp or wet condition.

[0011]Therefore a humidifying device and various kinds of accompanying devices are required, the scale of a device is not enlarged in the composition of systems such as a fuel cell, or the cost rise of a system construction is not avoided.

[0012]Operating temperature also has the problem that a temperature requirement is not wide in order to prevent freezing and boil of moisture which are included in a matrix.

[0013]In order to perform conduction of a meaningful proton in the case of said composite metal oxide with a perovskite structure, it is required to maintain operating temperature to the elevated temperature of not less than 500 °C.

[0014]Thus it had the high dependency over atmosphere that the conventional proton conductor supplies hygroscopic surface moisture or needs a steam etc. and moreover its operating temperature was too high or there was a problem that the range was narrow.

[0015]

[Processes leading to Invention] In order to solve the above-mentioned problem, this invention person could use in the large temperature region including ordinary temperature and its atmosphere dependency was small and he proposed a proton conductor which can be conveniently used into dry air and a manufacturing method for the same and an electrochemical device in Japanese

Patent Application No. No. 204038 [11 to]. Hereafter this is called a prior invention.

[0016]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However this invention person found out that the intensity of the thin film of the proton conductor and gas permeation prevention ability had an insufficient point in thin-film-izing acid resistance and heat resistance of course in the above-mentioned prior invention. [0017] The purpose of this invention is to be made in order to solve the problem that the above-mentioned prior invention should be improved in addition to excel in film strength and gas permeation prevention ability and to provide a good proton conductor and electrochemical device such as thin-film-izing acid resistance and heat resistance. [0018]

[Means for Solving the Problem] This invention Namely polyvinyl chloride a VCM/PVC system copolymer polyethylene At least one sort of resin chosen from a group which consists of polypropylene polycarbonate polyethylene oxide polyphenylene oxide perfluoro sulfonic acid system resin and these derivatives It is involved in a proton conductor containing a fullerene derivative which introduces a proton (H^+) dissociative basis into a carbon atom which constitutes a fullerene molecule. Here the above "basis of proton dissociation nature" in this invention means a functional group from which a proton can secede by ionization and "dissociation of a proton (H^+)" means that a proton separates from a functional group by ionization.

[0019] Since the above-mentioned resin and the above-mentioned fullerene derivative are contained it excels in film strength and gas permeation prevention ability and a proton conductor of this invention can be used as good thin film such as acid resistance and heat resistance. [0020] Therefore also in a case where acidity of the above-mentioned proton conductor becomes remarkably large by dissociation of a proton (H^+) It is possible to demonstrate high conductivity over a large temperature region which cannot carry out oxidation degradation easily is excellent in endurance and can use conveniently as a proton conductivity thin

film and also includes ordinary temperature etc. [0021] Since it contains the above-mentioned fullerene derivative a proton conductor of this invention has a small atmosphere dependency into dry air can show sufficient proton conductivity and can use it continuously. However even if moisture exists it does not interfere. [0022] This invention consists of the 1st pole the 2nd pole and a proton conductor pinched among these two poles. This proton conductor Polyvinyl chloride a VCM/PVC system copolymer polyethylene. At least one sort of resin chosen from a group which consists of polypropylene polycarbonate polyethylene oxide polyphenylene oxide perfluoro sulfonic acid system resin and these derivatives. It is involved in an electrochemical device containing a fullerene derivative which introduces a proton (H^+) dissociative basis into a carbon atom which constitutes a fullerene molecule. [0023] Since a proton conductor pinched between the 1st pole and the 2nd pole contains the above-mentioned resin and the above-mentioned fullerene derivative the same effect as a proton conductor of this invention is done so and an electrochemical device of this invention becomes unnecessary [humidifying devices] and can realize a miniaturization of a system and simplification. [0024]

[Embodiment of the Invention] Hereafter based on an embodiment this invention is explained still more concretely. [0025] In this invention the fullerene molecule as a parent which is the introductory target of the basis of proton dissociation nature. Especially if it is a spherical cluster molecule will not limit but usually C_{36} . The simple substances of the fullerene molecule chosen from C_{60} (refer to drawing 3 (A)) C_{70} (refer to drawing 3 (B)) C_{76} C_{78} C_{80} C_{82} C_{84} etc. or two or more sorts of these mixtures are used preferably.

[0026] These fullerene molecules. It was discovered in the mass analysis spectrum of the cluster beam by carbonaceous laser ablation in 1985 (R. F.; Kroto H. W.; Heath J. R.; O'Brien S. C.; Curl). Smalley R. E. Nature 1985. 318 162. It is further 5 that the manufacturing method is actually established. It is a thing after a year and the manufacturing method by the arc discharge process of a carbon electrode was found out in 1990 and fullerene has attracted attention as a carbon system

semiconductor material etc. since then.

[0027]The poly hydroxylation fullerene produced by introducing a hydroxyl group into the composition carbon atom of fullerene as a result of this invention person's examining various that proton conductivity about the derivative of this fullerene moleculeIt was able to find out that high proton conductivity was shown in the temperature requirement (-at least 160 °C - 40 °C) where dryness also exceeded the wide temperature requirement which faces across an ordinary temperature region.i.e.the coagulating point of waterand the boiling point. And this proton conductivity was able to carry out the knowledge of becoming more remarkablewhen it changed to a hydroxyl group and a sulfuric acid hydrogen ester group was introduced into the composition carbon atom of fullerene.

[0028]If it furthermore explains in full details as shown in drawing 1poly hydroxylation fullerene is a general term for a thing with the structure which added two or more hydroxyl groups to fullereneand is called the common name "FURARE Norian (Fullerenol)." The variation of some [intramolecular distribution / the number of hydroxyl groups or / its] with a natural thing is also possible. FURARE Norian in 1992 by Chiang and others. . The synthetic example was reported first. ChiangL.Y.;SwirczewskiJ.W.;HsuC.S.; ChowdhuryS.K.; CameronS.; CreeganK.J. Chem. SocChem. Commun.1992. 1791) . Since then the feature which is water solubility has attracted attention and especially FURARE Norian that introduced the hydroxyl group more than a constant rate has mainly been studied by the bio--related technical field.

[0029]this invention person binds with the resin mentioned above so that the outline graphic display of such FURARE Norian might be carried out at drawing 2
(A)The FURARE Norian molecule which forms the film which raised FURARE Norian density for this by application of pressureand approached each other (among a figure) O a fullerene molecule is shown -- the place it was made for an interaction to produce in hydroxyl groups -- the proton conduction characteristic (if it puts in another way) high as an aggregate with this macroscopic floc The knowledge of demonstrating dissociative [of H⁺ from the phenolic hydroxyl group

of a FURARE Norian molecule]and the penetration prevention ability of glass such as hydrogen improving was able to be carried out for the first time.

[0030]The film hardened by the resin which mentioned above the fullerene which has two or more $-\text{OSO}_3\text{H}$ bases in addition to FURARE Norian can be conveniently used for the proton conductor of this invention. Poly hydroxylation fullerene i.e. sulfuric acid hydrogen esterification FURARE Norian as an OH radical shows to drawing 2 (B) which replaced the OSO_3H basis After all by Chiang and others. It is reported in 1994 (Chiang, L. Y.; Wang L.Y.; Swirczewski J.W.; Soled S.; Cameron S.J. Org. Chem. 1994 59 3960). It is also possible for there to be some which contain only an OSO_3H basis in one intramolecular in the fullerene by which sulfuric acid hydrogen esterification was carried out to give two or more these bases and hydroxyl groups respectively.

[0031]When many fullerene derivatives mentioned above are made to condense the proton conductivity which it shows as bulk In order to concern with movement directly the proton originating in a lot of hydroxyl groups and OSO_3H bases which are contained in intramolecular from the first It is not necessary to incorporate hydrogen and the proton which make a steam molecule etc. the origin from atmosphere and there are not supply of the moisture from the outside and restrictions of as opposed to [it is not necessary to especially absorb moisture etc. from the open air and] atmosphere. The fullerene used as the base of these derivative molecules has electrophilic character especially and this is considered to have contributed to promotion of ionization of a hydrogen ion greatly also not only in an OSO_3H basis with high acidity but in a hydroxyl group etc. It is one of the reasons this shows the proton conductivity excellent in the proton conductor of this invention.

[0032]Since quite many hydroxyl groups an OSO_3H basis etc. can be introduced into one fullerene molecule the number density per unit volume of a conductor of the proton which participates in conduction increases dramatically. This is another reason the proton conductor of this invention reveals effectual conductivity.

[0033] Since the most comprises a carbon atom of fullerene the proton conductor of this invention cannot deteriorate easily by weight being light either and a pollutant is not contained either. The manufacturing cost of fullerene is also falling rapidly, seeing resources-wise environmentally and economically -- which material of others [fullerene] -- furthermore it is thought that it is a carbon system material near an ideal.

[0034] According to this invention person's examination it is not necessary to limit the basis of proton dissociation nature to the hydroxyl group and OSO_3H basis which were mentioned above.

[0035] Namely this dissociative basis is expressed with formula- XH and X should just be the arbitrary atoms or atom group who has a divalent joint hand. This basis is expressed with formula- OH or $-\text{YOH}$ and Y should just be the arbitrary atoms or atom group who has a divalent joint hand.

[0036] Specifically as a basis of said proton dissociation nature- $\text{OPO}[\text{SO}_3\text{H}$ and $-(\text{OH})$ either $-\text{COOH}$ or $_3$ is preferred in addition to the aforementioned $-\text{OH}$ and $-\text{OSO}_3\text{H}$.

[0037] In order to compound said fullerene derivative used for the proton conductor of this invention What is necessary is just to introduce the basis of desired proton dissociation nature into the composition carbon atom of a fullerene molecule by giving combining publicly known processing of acid treatment hydrolysis etc. suitably as opposed to the powder of said fullerene molecule so that clearly [the below-mentioned example].

[0038] The proton conductor of this invention Polyvinyl chloride a VCM/PVC system copolymer At least one sort of resin chosen from the group which consists of polyethylenepolypropylenepolycarbonatepolyethylene oxidepolyphenylene oxideperfluoro sulfonic acid system resin and these derivatives and said fullerene derivative are contained.[0039] It is because 50 or less % of the weight is preferred as for the content of said resin and there is a possibility of reducing the conductivity of a proton when this content exceeds 50 % of the weight.[0040] Since the proton conductor of this invention contains said resin it

has a moldability and thin film-ization with higher intensity can be realized. Therefore it excels in film strength and gas permeation prevention ability and can be used as a good thin film such as acid resistance and heat resistance. [0041] Said polyvinyl chloride and said VCM/PVC system copolymer are excellent in acid resistance and heat resistance's are good and when they realize the purpose of this invention they are desirable resin. Here VCM/PVC system copolymers are copolymers of VCM/PVC and a copolymeric monomers such as a vinyl chloride vinylidene chloride copolymer and a polyvinyl chloride acetate copolymer. [0042] Said polyethylenesaid polypropylenesaid polyethylene oxide and said polyphenylene oxide are acid-proof good resin. [0043] Said polycarbonate is an amorphous resin of transparency is excellent in heat resistance and the low-temperature characteristic and can be equal to the use in a wide temperature requirement. It excels also in shock resistance. [0044] Said perfluoro sulfonic acid system resin is excellent in acid resistance and heat resistance and since it is resin with good weatherability the big change in the characteristic under beam-of-light exposure over a severe temperature or long period of time is not brought about. [0045] Namely since the proton conductor of this invention contains said resin by dissociation of a proton (H^+). When the acidity of a proton conductor becomes remarkably large it is possible to demonstrate high conductivity over the large temperature region which cannot carry out oxidation degradation easily is excellent in endurance and can be used conveniently as a proton conductivity thin film and also includes ordinary temperature. [0046] The proton conductor of this invention has a small atmosphere dependency since it contains said fullerene derivative into dry air it can show sufficient proton conductivity and it can be continuously used for it but even if moisture exists it does not interfere. For example since said perfluoro sulfonic acid system resin also shows proton dissociation ability under existence of moisture when the proton conductor of this invention contains said perfluoro sulfonic acid system resin and said fullerene derivative proton conductivity can be raised more. [0047] The proton conductor of this invention can be used

conveniently for various kinds of electrochemical devices. That is in the essential structure object which consists of the 1st pole the 2nd pole and a proton conductor pinched among these two poles the proton conductor of this invention is preferably applicable to the proton conductor.

[0048] Speaking concretely the 1st pole and/or the 2nd pole being able to apply the proton conductor of this invention preferably to the electrochemical device which is a gas electrode the electrochemical device which uses an active material nature electrode for the 1st pole and/or the 2nd pole etc.

[0049] Hereafter the example which applied the proton conductor of this invention to the fuel cell is explained.

[0050] the mechanism of the proton conduction of the fuel cell comes to be shown in the mimetic diagram of drawing 4 -- the proton conduction part 1 -- the 1st -- very (for example hydrogen pole) -- 2 and the 2nd -- the proton (H^+) which was pinched very much (for example oxygen pole) among 3 and dissociated meets a drawing arrow direction -- the 1st -- very -- the 2nd from 2 sides -- it moves to 3 sides very much.

[0051] One example of a fuel cell in which the proton conductor of this invention was used is shown in drawing 5. This fuel cell has the terminal 8 the negative electrode 2 with nine (the fuel electrode or the hydrogen pole) and the anode (oxygen pole) 3 which stick or distributed the catalysts 2a and 3a respectively and which counter mutually and the proton conduction part 1 is fastened among these two poles. At the time of use by the negative-electrode 2 side hydrogen is supplied from the feed port 12 and it is discharged from the outlet 13 (this may not provide.). A proton is generated while the fuel (H_2) 14 passes through the channel 15 This proton moves to the anode 3 side with the proton generated in the proton conduction part 1 and reacts to the oxygen (air) 19 which is supplied to the channel 17 from the feed port 16 there and goes to the exhaust port 18 and thereby desired electromotive force is taken out.

[0052] Since the proton supplied from the negative-electrode 2 side moves to the anode 3 side a proton dissociating in the proton conduction part 1 the fuel cell of

this composition has the feature that the conductivity of a proton is high. Therefore since it becomes unnecessary [humidifying devices] simplification of a system and a weight saving can be attained.[0053]The hydrogen-air cell shown in drawing 9 makes medium the filmy proton conductor (proton conductor of this invention) 20 and the placed opposite of the hydrogen pole 21 and the air pole 22 is carried out and these outside the Teflon (registered trademark) board 24a is put with the Teflon board 24b which formed many holes 25 and it is what fixed the whole with the bolts 26a and 26b and the nuts 27a and 27b and the hydrogen pole lead 28a and the air pole lead 28b are taken out from each pole outside.

[0054]Between the negative electrode 31 as for which the electrochemical device shown in drawing 10 established the negative electrode active material layer 30 in the inner surface and the anode 33 (gas electrode) which formed the gas permeation base material 32 outside it has the structure where the proton conductor 34 was pinched and the proton conductor of this invention is used for this proton conductor 34. To the negative electrode active material 30 the thing which made carbon material such as a hydrogen storing metal alloy or fullerenes support a hydrogen storing metal alloy is preferred and to it to the gas permeation base material 32. For example porous carbon paper etc. are used and as for the anode 33 it is preferred to apply and form in paste state the material which made carbon powder support platinum for example. The crevice between the outer edge of the negative electrode 31 and the outer edge of the anode 33 is closed by the gasket 35. In this electrochemical device it can charge by making moisture exist in the anode 33 side.

[0055]Between the negative electrode 38 as for which the electrochemical device shown in drawing 11 established the negative electrode active material layer 37 in the inner surface and the anode 40 which established the positive active material layer 39 in the inner surface it has the structure where the proton conductor 41 of filmy this invention was made to pinch and what uses nickel hydroxide as the main ingredients for example is used as the positive active

material 39. As for this electrochemical device the crevice between the outer edge of the negative electrode 38 and the outer edge of the anode 40 is closed by the gasket 42.

[0056] The proton conduction effect can be demonstrated by the same mechanism as the contents which also explained the electrochemical device of the gap to mention above based on the mimetic diagram of above-mentioned drawing 4.

[0057]

[Example] Hereafter based on an example this invention is explained concretely.

[0058] <composition of poly hydroxylation fullerene> -- this composition was performed by referring to literature

(Chiang L. Y.; Wang L. Y.; Swirczewski, J. W.; Soled S.; Cameron S. J. Org. Chem. 1994 59 9396). The powder 2g of the C₆₀/C₇₀ fullerene mixture which contains C₇₀ about 15% was invested into 30 ml of fuming sulfuric acid and it stirred for three days keeping at 60 °C in a nitrogen atmosphere. It was under decompression at 40 °C and it was made to dry after dropping the obtained reactant little by little in anhydrous diethylether cooled within the ice bath classifying the sediment by centrifugal separation and 2:1 mixed liquor of 3 times and diethylether and acetonitrile washing twice by diethylether further. This dry matter was put in 60 ml of ion exchange water and it stirred for 10 hours performing bubbling by nitrogen at 85 °C. After the resultant separated the sediment washed this sediment several times with pure water further and repeated centrifugal separation by centrifugal separation reduced pressure drying of it was carried out at 40 °C. Thus when FT-IR measurement of the obtained brown powder was performed almost in accordance with the IR spectrum of C₆₀(OH)₁₂ shown in the above-mentioned literature this powder was checked with the poly hydroxylation fullerene which is quality of an object. The above-mentioned reaction can be expressed as follows for example about C₆₀.

[Formula 1]

[0059]<Manufacture of the poly hydroxylation fullerene pellet of Example 1>next 70 mg of powder of this poly hydroxylation fullerene could be taken 10 mg of powder of this and polyvinyl chloride could be mixed 0.5 ml of dimethylformamide could be added and it stirred. And this mixture was slushed into a circular mold 15 mm in diameter and the solvent was evaporated under decompression. Then it pressed and a pellet 15 mm in diameter was obtained. This pellet was about 300 microns in thickness. Let this be a pellet of Example 1.

[0060]<Composition which is poly hydroxylation fullerene sulfuric acid hydrogen ester (all the esterification)> Similarly this also referred to the aforementioned literature and performed it. The powder 1g of the poly hydroxylation fullerene which was obtained as for the account of the upper was dropped in 60 ml of fuming sulfuric acid and it stirred for three days under a nitrogen atmosphere at the room temperature. The obtained reactant is dropped little by little in anhydrous diethylether cooled within the ice bath and the sediment is classified by centrifugal separation and after 2:1 mixed liquor of 3 times and diethylether and acetonitrile washed twice by diethylether further it was made to dry under decompression at 40 °C. Thus when FT-IR measurement of the obtained powder was performed almost in accordance with the IR spectrum of that by which sulfuric acid hydrogen esterification of all the hydroxyl groups was carried out shown in said literature this powder has checked with poly hydroxylation fullerene sulfuric acid hydrogen ester which is quality of an object.

[0061]The above-mentioned reaction can be expressed as follows for example about $C_{60}(OH)_y$ (following the same).

[Formula 2]

[0062]<manufacture of the poly hydroxylation fullerene sulfuric acid hydrogen ester pellet of Example 2> -- 70 mg of powder of this poly hydroxylation fullerene sulfuric acid hydrogen ester could be taken 10 mg of powder of this and polyvinyl

chloride could be mixed 0.5 ml of dimethylformamide could be added and it stirred. This mixture was slushed into a circular mold 15 mm in diameter and the solvent was evaporated under decompression. Then it pressed and a pellet 15 mm in diameter was obtained. This pellet was about 300 microns in thickness. Let this be a pellet of Example 2.

[0063] For manufacture of fullerene condensation pellet of comparative example 1 on the other hand the press to the direction was performed except using 90 mg of powder of fullerene used for synthetic powder in said example so that it might become a circular pellet type 15 mm in diameter. Thickness is about 300 microns and this pellet makes this the pellet of the comparative example 1. [0064] In order to measure the conductivity of the pellet (example 1) of the measurement poly hydroxylation fullerene of the rate of proton conduction of each pellet the pellet (example 2) of poly hydroxylation fullerene sulfuric acid hydrogen ester and the pellet of the comparative example 1. First the both sides of each pellet were inserted with the aluminum plate with an equal to a pellet diameter of 15 mm the volts alternating current (amplitude 0.1V) from 7 MHz to 0.01 Hz was impressed to this and the complex impedance in each frequency was measured. Measurement was performed under a drying atmosphere. [0065] Electrically the proton conduction part 1 of the proton conductor which consists of a pellet of Examples 1 and 2 constitutes the equivalent circuit as shown in drawing 6 (A) about impedance measurement. It forms in the capacity 6 and 6 between the 1st pole 2 and the 2nd pole 3 also including the proton conduction part 1 expressed with the parallel circuit of the resistance 4 and the capacity 5 respectively.

The capacity 5 expresses a lagged effect (phase lag at the time of being high frequency) in case a proton moves and the resistance 4 expresses the parameter of the ease of moving of a proton.

[0066] Here measured impedance Z investigated the frequency dependence of the proton conduction part which is expressed with $Z = \text{Re}(Z) + i\text{Im}(Z)$ and is shown in the above-mentioned equivalent circuit.

[0067] Drawing 6 (B) is an equivalent circuit at the time of using the fullerene molecule of the comparative example 1 without proton dissociation nature (the above-mentioned comparative example 1).

1a in a figure is a fullerene part.

[0068] The impedance measurement result about the pellet of the poly hydroxylation fullerene of Example 1 and the pellet of the comparative example 1 is shown in drawing 7.

[0069] According to this in the comparative example 1 the frequency characteristic B of complex impedance is the same as that of a capacitor independent action about and no conduction action of charged particles (an electron or ion etc.) was observed about the floc of the fullerene itself. In the case of poly hydroxylation fullerene compared with it A is flat into a high-frequency portion but a very beautiful single semicircular state circle can be seen. This shows that the conduction action of a certain charged particle exists in the inside of a pellet. A rapid rise of the imaginary part of impedance is observed in a low frequency region. This shows that blocking of a charged particle has arisen between aluminum electrodes as it approaches direct current voltage gradually.

Naturally since the charged particle by the side of an aluminum electrode is an electron it turns out that the charged particles inside a pellet are an electron and not a hole but other charged particle i.e. ion.

From the composition of used FURARE Noria this charged particle is not considered other than a proton.

[0070] From the X-axis section of a circle seen at the high-frequency side it can ask for the conductivity of this charged particle and is about calculated with $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ in the pellet of the poly hydroxylation fullerene of Example 1. When measurement with the same said of the pellet of poly hydroxylation fullerene sulfuric acid hydrogen ester of Example 2 was performed about the case of poly hydroxylation fullerene and the whole shape it became the frequency characteristic of the same impedance. However the conductivity called for from X

section of a circle portion became a value which differs respectively as shown in Table 1.

[0071]

[Table 1] Table 1 Conductivity of proton conductor pellet based on this invention (25 °C)

[0072] Thus if a hydroxyl group replaces an OSO_3H basis the conductivity in a pellet shows the tendency which becomes large. The OSO_3H basis depends this on ionization of hydrogen taking place easily rather than a hydroxyl group. And also in the case where both sides are intermingled in both [of a hydroxyl group and an OSO_3H basis] case the flock of this kind of fullerene derivative was able to find out that proton conduction was possible at the room temperature in a drying atmosphere.

[0073] Next using the pellet of the poly hydroxylation fullerene of Example 1 the above-mentioned complex impedance measurement was performed in the temperature requirement from 160 °C to -40 °C and the temperature dependence of the conductivity for which it asked from the circle by the side of the high frequency at that time was investigated. Drawing 8 showed the result as an Arrhenius type plot. Thus it turns out that conductivity is changing from 160 °C linearly in -40 °C. That is this figure shows that a single ion transport mechanism can advance in the above-mentioned temperature requirement. That is the proton conductor based on this invention can be conducted also in a wide temperature requirement including a room temperature the elevated temperature especially of 160 °C or the low temperature of -40 °C.

[0074] The poly hydroxylation fullerene sulfuric acid hydrogen ester which was obtained as for the account of a <production of fullerene derivative solution> top and THF (tetrahydrofuran) were mixed at a rate shown below and the fullerene derivative solution was produced. [0075]

Poly hydroxylation fullerene sulfuric acid hydrogen ester 33 % of the weight

66.6 % of the weight of THF(s)[0076]Engine-lathe processing of the <production of polyvinyl chloride solution> polyvinyl chloride material (round bar) was carried out and the polyvinyl chloride chip was extracted. At this time other substances were cautious of not making it mixed the polyvinyl chloride chip and THF (tetrahydrofuran) which were obtained as for the account of the upper and produced the solution. The mixture ratio of a polyvinyl chloride chip and THF is shown below.[0077]

Polyvinyl chloride 10 % of the weight 90 % of the weight of THF(s)[0078]The polyvinyl chloride solution was mixed and it mixed with poly hydroxylation fullerene sulfuric acid hydrogen ester in the fullerene derivative solution obtained by the method of which <production of thin film of Example 3> **** was done with the ultrasonic washing machine for 3 minutes. The presentation of the obtained mixed liquor is shown below.[0079]

Poly hydroxylation fullerene sulfuric acid hydrogen ester 25 % of the weight 72.5 % of the weight of THF(s) Polyvinyl chloride 2.5 % of the weight[0080]The 125-micrometer-thick mask was set to the glass plate and both-way spreading of the mixed liquor of the polyvinyl chloride solution and fullerene derivative solution which were obtained as for the account of the upper was carried out. Next after exchanging masks and performing two-layer spreading with the same coating method as the above-mentioned both-way spreading when making it dry about 10 minutes the film (proton conducting membrane) applied to the glass plate was able to exfoliate from the glass plate easily. Let this be the proton conducting membrane of Example 3.

[0081]The polytetrafluoroethylene sheet (common-name Teflon sheet: 20 micrometers in thickness) was stretched to both sides of this film that exfoliated from the above-mentioned glass plate and the pressure of 1 ton/cm² was put for 2 minutes with a press.

[0082]thickness measurement -- here it measured about the film thickness after application of pressure. Measurement is performed about eight per proton conducting membrane after the application of pressure which was obtained as for

the account of the upper four sum total films are measured and the result is shown in the following table 2. [0083]

[Table 2] Table 2

[0084] Since the proton conductor of Example 3 based on this invention contained polyvinyl chloride resin for example according to the above-mentioned table 2, thickness average value indicated the desirable moldability to be 45 micrometers or less for each film with the press for 2 minutes by 1 ton/cm². [0085] Power generation examination **** a hydrogen pole with Pt catalyst (outer diameter of 30 mm) and an oxygen pole (outer diameter of 34 mm) are produced respectively. The mask made from a plastic which furthermore has a round hole with an outer diameter of 34 mm was carried on the oxygen pole and the mixed liquor of above-mentioned poly hydroxylation fullerene sulfuric acid hydrogen ester and polyvinyl chloride produced previously was hung down and it extended uniformly in the hole of a mask. Then the mask was removed after making it dry at a room temperature. Moreover the hydrogen pole was piled up it pressed by the pressure of about 5 t per square centimeter and the cell which has the proton conducting membrane of Example 3 was completed. These four cells were connected it assembled as a 4 ream module and the power generation examination was done under the following conditions. [0086] That is when it was considered as amount of hydrogen supplies 10 cc/min to the hydrogen pole and the oxygen pole was wide opened to the atmosphere the electromotive force per [1.2V] one cell was able to be acquired. [0087] Instead of the <production of nylon system resin content film of comparative example 2> above-mentioned polyvinyl chloride the proton conducting membrane of the comparative example 2 was produced by the same method as Example 3 except having used nylon system resin. [0088] When the degree of acid resistance of the film of Example 3 and the nylon system resin content film of the comparative example 2 which was obtained as for the account of an acid-proof examination top was measured film production was tried using the nylon system resin weakened by the comparative

example 2 into acidity but the film collapsed with the passage of time. Degradation of a film which the film of Example 3 which was acquired as for the account of the upper mentioned above on the other hand was not seen. [0089] As mentioned above since the proton conductor of Examples 1-3 based on this invention contains acid-proof outstanding resin when the acidity of a proton conductor becomes remarkably large by dissociation of a proton (H^+) it is hard to carry out oxidation degradation of it and excellent [proton conductor] in endurance so that clearly.

It can use conveniently as a proton conductivity thin film.

[0090] Although the proton conductor thin film containing polyvinyl chloride resin and a fullerene derivative (poly hydroxylation FURARE Norian or its sulfuric acid hydrogen ester) was produced in the above-mentioned example here the proton conductor based on this invention can also be changed as shown

below. [0091] Although polyvinyl chloride resin was used in the above-mentioned example The proton conductor based on this invention Polyvinyl chloride a VCM/PVC system copolymer At least one sort of resin chosen from the group which consists of polyethylenepolypropylenepolycarbonatepolyethylene oxidepolyphenylene oxideperfluoro sulfonic acid system resin and these derivatives (namely thing etc. which has various substituents) can be

used. [0092] Although poly hydroxylation fullerene sulfuric acid hydrogen ester (all the esterification) was used as a fullerene derivative The proton conductor based on this invention can use poly hydroxylation fullerene sulfuric acid hydrogen ester (partial esterification) proton (H^+) dissociative the fullerene derivative which introduces a basis for example FURARE Norian etc. for the carbon atom which constitutes a fullerene molecule. [0093] Although each examination was done

under a drying atmosphere the proton conductor based on this invention can also be used under moisture existence. [0094] Although proton conducting membrane was produced by applying a mixed solution the proton conductor based on this invention is possible also for film production by melt molding and film production according to printing instead of spreading is also still more possible for it. [0095]

[Function and Effect of the Invention]So that clearly from the above explanation the proton conductor of this inventionPolyvinyl chloridea VCM/PVC system copolymerpolyethylenepolypropyleneAt least one sort of resin chosen from the group which consists of polycarbonatepolyethylene oxidepolyphenylene oxideperfluoro sulfonic acid system resinand these derivativesSince the fullerene derivative which introduces a proton (H^+) dissociative basis into the carbon atom which constitutes a fullerene molecule is containedit excels in film strength and gas permeation prevention abilityand can use as good thin filmssuch as acid resistance and heat resistance.

[0096]Thereforealso in the case where the acidity of the above-mentioned proton conductor becomes remarkably large by dissociation of a proton (H^+)High conductivity can be demonstrated over the large temperature region which cannot carry out oxidation degradation easilyis excellent in enduranceand can use conveniently as a proton conductivity thin filmand also includes ordinary temperature.[0097]The proton conductor of this invention has a small atmosphere dependencyand into dry airit can show sufficient proton conductivity and it can be continuously used for it.[0098]Since the proton conductor of said this invention is used for the electrochemical device of this inventionthe same effect as the proton conductor of this invention is done soand it becomes unnecessary [humidifying devices]and can realize miniaturization of a systemand simplification.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is structural drawing of the poly hydroxylation fullerene which is an example of a fullerene derivative usable to this invention.

[Drawing 2]It is a mimetic diagram showing the example of a **** fullerene derivative.

[Drawing 3]It is structural drawing of only a **** fullerene molecule.

[Drawing 4] It is a mimetic diagram showing an example of the proton conductor of this invention.

[Drawing 5] It is an outline lineblock diagram of the fuel cell by the 1 embodiment of this invention.

[Drawing 6] It is a figure comparing and showing the electric equivalent circuit of the pellet used for the example of this invention.

[Drawing 7] It is a figure comparing and showing the measurement result of the complex impedance of a **** pellet.

[Drawing 8] It is a figure showing the temperature dependence of the rate of proton conduction of a **** pellet.

[Drawing 9] It is an outline lineblock diagram of the hydrogen-air cell by other embodiments of this invention.

[Drawing 10] It is an outline lineblock diagram of the electrochemical device by other embodiments of this invention.

[Drawing 11] It is an outline lineblock diagram of the electrochemical device by the embodiment of further others of this invention.

[Description of Notations]

1 [-- The 2nd pole (oxygen pole)] -- A proton conduction part
2 -- The 1st pole (hydrogen pole)
2a -- A catalyst
3 3a [-- Proton conductor] -- A catalyst
4 -- Hydrogen
9 -- Oxygen (air)
20 21 [-- The Teflon board which provided the hole] -
- A hydrogen pole
22 -- An air pole
24a -- A Teflon board
24b 30 [-- An anode (gas electrode)
34 / -- A proton conductor
35 / -- A gasket
37 / -- Negative electrode active material
38 / -- A negative electrode
39 / -- Positive active material
40 / -- An anode
41 / -- A proton conductor
42 / -- Gasket] -- Negative electrode active material
31 -- A negative electrode
32 -- A gas permeation base material
33

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-63918

(P2002-63918A)

(43) 公開日 平成14年2月28日 (2002.2.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M	8/02	H 0 1 M 8/02	P 5 G 3 0 1
H 0 1 B	1/06	H 0 1 B 1/06	A 5 H 0 2 4
H 0 1 M	6/18	H 0 1 M 6/18	A 5 H 0 2 6
	8/10	8/10	E 5 H 0 2 9
			5 H 0 3 2
審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-248033(P2000-248033)

(22) 出願日 平成12年8月18日 (2000.8.18)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 小塚 武明

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

(72) 発明者 日隈 弘一郎

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

(74) 代理人 100076059

弁理士 逢坂 宏

最終頁に続く

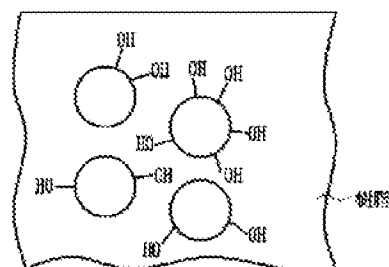
(54) 【発明の名称】 プロトン伝導体及び電気化学デバイス

(57) 【要約】

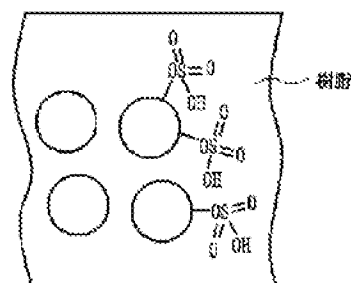
【課題】膜強度及びガス透過防止能に優れ、かつ薄膜化、耐酸性及び耐熱性の良好なプロトン伝導体及び電気化学デバイスを提供すること。

【解決手段】ポリ塩化ビニル、塩化ビニル系共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエチレンオキシド、ポリフェニレンオキシド、パーフルオロスルホン酸系樹脂及びこれらの誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂と、フラーレン分子を構成する炭素原子にプロトン (H⁺) を解離し得る基を導入してなるフラーレン誘導体とを含有している、プロトン伝導体。このプロトン伝導体を用いた燃料電池等の電気化学デバイス。

(A)



(B)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ塩化ビニル、塩化ビニル系共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエチレンオキサイド、ポリフェニレンオキサイド、パーフルオロスルホン酸系樹脂及びこれらの誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂と、フラーレン分子を構成する炭素原子にプロトン (H^+) 解離性の基を導入してなるフラーレン誘導体とを含有している、プロトン伝導体。

【請求項2】 前記樹脂の含有量が50重量%以下である、請求項1に記載のプロトン伝導体。

【請求項3】 前記プロトン解離性の基が、 $-XH$ (X は2価の結合手を有する任意の原子もしくは原子団、 H は水素原子である。)である、請求項1に記載のプロトン伝導体。

【請求項4】 前記プロトン解離性の基が、 $-OH$ 又は $-YOH$ (Y は2価の結合手を有する任意の原子もしくは原子団である。)である、請求項1に記載のプロトン伝導体。

【請求項5】 前記プロトン解離性の基が、 $-OH$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OPO(OH)_3$ のいずれかより選ばれる基である、請求項4に記載のプロトン伝導体。

【請求項6】 前記フラーレン分子が、球状炭素クラスター分子 C_m ($m=36, 60, 70, 76, 78, 80, 82, 84$ 等)である、請求項1に記載のプロトン伝導体。

【請求項7】 第1極と、第2極と、これらの両極間に挟持されたプロトン伝導体とからなり、このプロトン伝導体が、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル系共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエチレンオキサイド、ポリフェニレンオキサイド、パーフルオロスルホン酸系樹脂及びこれらの誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂と、フラーレン分子を構成する炭素原子にプロトン (H^+) 解離性の基を導入してなるフラーレン誘導体とを含有する、電気化学デバイス。

【請求項8】 前記樹脂の含有量が50重量%以下である、請求項7に記載の電気化学デバイス。

【請求項9】 前記プロトン解離性の基が、 $-XH$ (X は2価の結合手を有する任意の原子もしくは原子団、 H は水素原子である。)である、請求項7に記載の電気化学デバイス。

【請求項10】 前記プロトン解離性の基が、 $-OH$ 又は $-YOH$ (Y は2価の結合手を有する任意の原子もしくは原子団である。)である、請求項7に記載の電気化学デバイス。

【請求項11】 前記プロトン解離性の基が、 $-OH$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OPO(OH)_3$ のいずれかより選ばれる基である、請求項10に

記載のプロトン伝導体。

【請求項12】 前記フラーレン分子が、球状炭素クラスター分子 C_m ($m=36, 60, 70, 76, 78, 80, 82, 84$ 等)である、請求項1に記載のプロトン伝導体。

【請求項13】 前記第1極又は前記第2極のうち少なくとも一方がガス電極である、請求項7に記載の電気化学デバイス。

【請求項14】 燃料電池として構成されている、請求項13に記載の電気化学デバイス。

【請求項15】 空気電池として構成されている、請求項13に記載の電気化学デバイス。

【請求項16】 前記第1極及び前記第2極の少なくとも一方が活物質性電極である、請求項7に記載の電気化学デバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はプロトン (H^+) 伝導体及び電気化学デバイスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、例えば自動車駆動用の高分子固体電解質型の燃料電池として、パーフルオロスルホン酸樹脂 (Du Pont 社製の Nafion(R) など) のようなプロトン (水素イオン) 伝導性の高分子材料を用いたものが知られている。

【0003】 また、比較的新しいプロトン伝導体として、 $H_3Mo_{12}PO_{40} \cdot 2.9H_2O$ や $Sb_2O_5 \cdot 5.4H_2O$ など、多くの水和水を持つポリモリブデン酸類や酸化物も知られている。

【0004】 これらの高分子材料や水和水化合物は、湿潤状態に置かれると、常温付近で高いプロトン伝導性を示す。

【0005】 即ち、パーフルオロスルホン酸樹脂を例にとると、そのスルホン酸基より電離したプロトンは、高分子マトリックス中に大量に取込まれている水分と結合 (水素結合) してプロトン化した水、つまりオキソニウムイオン (H_3O^+) を生成し、このオキソニウムイオンの形態をとってプロトンが高分子マトリックス内をスムーズに移動することができるので、この種のマトリックス材料は常温下でもかなり高いプロトン伝導効果を発揮できる。

【0006】 一方、最近になって、これらとは伝導機構の全く異なるプロトン伝導体も開発されている。

【0007】 即ち、 Yb をドーピングした $SrCeO_3$ などのペロブスカイト構造を有する複合金属酸化物は、水分を移動媒体としなくても、プロトン伝導性を有することが見出された。この複合金属酸化物においては、プロトンはペロブスカイト構造の骨格を形成している酸素イオン間を単独でチャネリングして伝導されると考えられている。

【0008】しかし、この伝導性のプロトンは、初めから複合金属酸化物中に存在しているわけではなく、ペロブスカイト構造が周囲の雰囲気ガス中に含まれている水蒸気と接触した際、その高温の水分子が、ドーブによりペロブスカイト構造中に形成されていた酸素欠陥部と反応し、この反応により初めてプロトンが発生するのだと考えられる。

【0009】しかしながら、上述した各種のプロトン伝導体は次のような問題点が指摘されている。

【0010】まず、前記パーフルオロスルホン酸樹脂などのマトリックス材料では、プロトンの伝導性を高く維持するために、使用中、継続的に充分な湿潤状態に置かれることが必要である。

【0011】従って、燃料電池等のシステムの構成には、加温装置や各種の付随装置が要求され、装置の規模が大型化したり、システム構築のコスト上昇が避けられない。

【0012】さらに、作動温度も、マトリックスに含まれる水分の凍結や沸騰を防ぐため、温度範囲が広くないという問題がある。

【0013】また、ペロブスカイト構造をもつ前記複合金属酸化物の場合、意味のあるプロトンの伝導が行われるためには、作動温度を500℃以上という高温に維持することが必要である。

【0014】このように、従来のプロトン伝導体は、湿分を補給したり、水蒸気を必要とするなど、雰囲気に対する依存性が高く、しかも作動温度が高過ぎるか又はその範囲が狭いという問題点があった。

【0015】

【発明に至る経過】本発明者は、上記問題を解決するために、常温を含む広い温度域で用いることができ、雰囲気依存性が小さく、乾燥空気中においても好適に使用できるプロトン伝導体及びその製造方法、ならびに電気化学デバイスを特願平11-204038号において提案した。以下、これを先願発明と称する。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、本発明者は、上記先願発明において、そのプロトン伝導体の薄膜の強度、ガス透過防止能はもちろん、薄膜化、耐酸性及び耐熱性において、不十分な点があることを見出した。

【0017】本発明の目的は、上記先願発明のなお改善すべき問題点を解決するためになされたものであって、膜強度及びガス透過防止能に優れ、かつ薄膜化、耐酸性及び耐熱性等の良好なプロトン伝導体及び電気化学デバイスを提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル系共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエチレンオキサ

ド、ポリフェニレンオキサイド、パーフルオロスルホン酸系樹脂及びこれらの誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂と、フラーレン分子を構成する炭素原子にプロトン(H⁺)解離性の基を導入してなるフラーレン誘導体とを含有している、プロトン伝導体に係わるものである。ここで、本発明における前記「プロトン解離性の基」とは、プロトンが電離により離脱し得る官能基を意味し、また「プロトン(H⁺)の解離」とは、電離によりプロトンが官能基から離れることを意味する。

【0019】本発明のプロトン伝導体は、上記樹脂と、上記フラーレン誘導体とを含有しているので、膜強度及びガス透過防止能に優れ、かつ耐酸性及び耐熱性等の良好な薄膜として用いることができる。

【0020】従って、上記プロトン伝導体の酸性度が、プロトン(H⁺)の解離によって著しく大きくなった場合においても、酸化劣化し難く、耐久性に優れており、プロトン伝導性薄膜として好適に用いることができ、更には常温を含む広い温度域にわたって高伝導性を発揮すること等が可能である。

【0021】また、本発明のプロトン伝導体は上記フラーレン誘導体を含有しているので、雰囲気依存性が小さく、乾燥空気中においても、十分なプロトン伝導性を示し、継続的に使用することができる。但し、水分が存在していても差支えない。

【0022】また、本発明は、第1極と、第2極と、これらの両極間に挟持されたプロトン伝導体とからなり、このプロトン伝導体が、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル系共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエチレンオキサイド、ポリフェニレンオキサイド、パーフルオロスルホン酸系樹脂及びこれらの誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂と、フラーレン分子を構成する炭素原子にプロトン(H⁺)解離性の基を導入してなるフラーレン誘導体とを含有する、電気化学デバイスに係わるものである。

【0023】本発明の電気化学デバイスは、第1極と第2極との間に挟持されたプロトン伝導体が、上記樹脂と上記フラーレン誘導体とを含有するので、本発明のプロトン伝導体と同様の効果が奏せられ、また加温装置等は不要となり、システムの小型化、簡素化を実現することができる。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、実施の形態に基づいて本発明を更に具体的に説明する。

【0025】本発明において、プロトン解離性の基の導入対象となる母体としてのフラーレン分子は、球状クラスター分子であれば特に限定しないが、通常はC₃₆、C₆₀(図3(A)参照)、C₇₀(図3(B)参照)、C₇₆、C₇₈、C₈₀、C₈₂、C₈₄などから選ばれるフラーレン分子の単体、もしくはこれらの2種以上の混合物が

好ましく用いられる。

【0026】これらのフラーレン分子は、1985年に炭素のレーザアブレーションによるクラスタービームの質量分析スペクトル中に発見された(Kroto, H.W.; Heath, J.R.; O'Brien, S.C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. Nature 1985, 318, 162.)。実際にその製造方法が確立されるのは更に5年後のことで、1990年に炭素電極のアーカ放電法による製造法が見出され、それ以来、フラーレンは炭素系半導体材料等として注目されてきた。

【0027】本発明者はこのフラーレン分子の誘導体につき、そのプロトン伝導性を種々検討した結果、フラーレンの構成炭素原子に水酸基を導入して得られるポリ水酸化フラーレンは、乾燥状態でも、常温域を挟む広い温度範囲、即ち、水の凝固点や、沸点を超えた温度範囲(少なくとも160℃～40℃)で高いプロトン伝導性を示すことを見出すことができた。そして、このプロトン伝導性は水酸基に替えて硫酸水素エステル基をフラーレンの構成炭素原子に導入したときに、より顕著になることが知見できた。

【0028】さらに詳述すると、ポリ水酸化フラーレンは、図1に示す如く、フラーレンに複数の水酸基を付加した構造を持ったものの総称であり、通称「フラーレノール(Fullerenol)」と呼ばれている。当然の事ながら、水酸基の数やその分子内配置などには幾つかのバリエーションも可能である。フラーレノールは1992年にChiangらによって最初に合成例が報告された(Chiang, L. Y.; Swirczewski, J. W.; Hsu, C. S.; Chowdhury, S. K.; Cameron, S.; Creagan, K., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1992, 1791)。以来、一定量以上の水酸基を導入したフラーレノールは、特に水溶性である特徴が注目され、主にバイオ関連の技術分野で研究されてきた。

【0029】本発明者は、そうしたフラーレノールを図2(A)に概略図示するように上述した樹脂で結着し、これを加圧によってフラーレノール密度を高めた膜を形成し、近接し合ったフラーレノール分子(図中、○はフラーレン分子を示す。)の水酸基同士に相互作用が生じるようにしたところ、この凝集体はマクロな集合体として高いプロトン伝導特性(換言すれば、フラーレノール分子のフェノール性水酸基からのH⁺の解離性)を発揮し、かつ水素などのガスの透過防止能が向上することを初めて知見することができた。

【0030】本発明のプロトン伝導体には、フラーレノール以外にたとえば複数の-O-SO₃H基をもつフラーレンを上述した樹脂で固めた膜を好適に用いることができる。OH基が-O-SO₃H基と置き換わった図2(B)に示すようなポリ水酸化フラーレン、すなわち硫酸水素エステル化フラーレノールは、やはりChiangらによって1994年に報告されている(Chiang, L. Y.; Wang, L. Y.; Swirczewski, J. W.; Soled, S.; Cameron, S., J. Org. Chem. 1994, 59, 3960)。硫酸水素エステル化されたフ

ラーレンには、一つの分子内にO-SO₃H基のみを含むものもあるし、あるいはこの基と水酸基をそれぞれ複数個、持たせることも可能である。

【0031】上述したフラーレン誘導体を多数凝集させた時、それがバルクとして示すプロトン伝導性は、分子内に元々含まれる大量の水酸基やO-SO₃H基に由来するプロトンが移動に直接関わるため、雰囲気から水蒸気分子などを起源とする水素、プロトンを取り込む必要はなく、また、外部からの水分の補給、とりわけ外気より水分等を吸収する必要もなく、雰囲気に対する制約はない。また、これらの誘導体分子の基体となっているフラーレンはとくに求電子性の性質を持ち、このことが酸性度の高いO-SO₃H基のみならず、水酸基等においても水素イオンの電離の促進に大きく寄与していると考えられる。これが、本発明のプロトン伝導体が優れたプロトン伝導性を示す理由の一つである。

【0032】さらに、一つのフラーレン分子中にかなり多くの水酸基およびO-SO₃H基等を導入することができ、伝導に関与するプロトンの、伝導体の単位体積あたりの数密度が非常に多くなる。これが、本発明のプロトン伝導体が実効的な伝導率を発現するもう一つの理由である。

【0033】本発明のプロトン伝導体は、その殆どが、フラーレンの炭素原子で構成されているため、重量が軽く、変質もし難く、また汚染物質も含まれていない。フラーレンの製造コストも急激に低下しつつある。資源的、環境的、経済的にみて、フラーレンは他のどの材料にもまして、理想に近い炭素系材料であると考えられる。

【0034】更に本発明者の検討によれば、プロトン解離性の基は、前述した水酸基やO-SO₃H基に限定する必要はない。

【0035】即ち、この解離性の基は式-XHで表わされ、Xは2価の結合手を有する任意の原子もしくは原子団であればよい。更には、この基は式-OH又は-YOHで表わされ、Yは2価の結合手を有する任意の原子もしくは原子団であればよい。

【0036】具体的には、前記プロトン解離性の基としては、前記-OH、-O-SO₃H以外に-COOH、-SO₃H、-OPO(OH)₃のいずれかが好ましい。

【0037】本発明のプロトン伝導体に用いる前記フラーレン誘導体を合成するには、後述の実施例に明らかなように、前記フラーレン分子の粉末に対し、たとえば酸処理や加水分解等の公知の処理を適宜組み合わせることで、フラーレン分子の構成炭素原子に所望のプロトン解離性の基を導入すればよい。

【0038】本発明のプロトン伝導体は、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル系共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエチレンオキシド、ポリフェニレンオキシド、パーフルオロスルホン酸系樹

脂及びこれらの誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂と、前記フラーレン誘導体とを含有している。

【0039】前記樹脂の含有量は、50重量%以下が好ましく、この含有量が50重量%を超えると、プロトンの伝導性を低下させる恐れがあるからである。

【0040】本発明のプロトン伝導体は、前記樹脂を含有しているので、成形性を有しており、より強度の高い薄膜化を実現することができる。従って、膜強度及びガス透過防止能に優れ、かつ耐酸性及び耐熱性等の良好な薄膜として用いることができる。

【0041】前記ポリ塩化ビニル及び前記塩化ビニル系共重合体は、耐酸性に優れており、また耐熱性も良好であり、本発明の目的を実現する上で望ましい樹脂である。ここで、塩化ビニル系共重合体は、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体及び塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体など、塩化ビニルと共重合性モノマーとの共重合体である。

【0042】前記ポリエチレン、前記ポリプロピレン、前記ポリエチレンオキシド及び前記ポリフェニレンオキシドは、耐酸性の良好な樹脂である。

【0043】前記ポリカーボネートは透明性の非晶性樹脂であり、耐熱性及び低温特性に優れており、広い温度範囲における使用に耐えられる。また、耐衝撃性にも優れている。

【0044】前記パーフルオロスルホン酸系樹脂は、耐酸性及び耐熱性に優れ、また耐候性の良好な樹脂なので、過酷な温度や長期にわたる光線曝露下でも、その特性に大きな変化はもたらさない。

【0045】即ち、本発明のプロトン伝導体は前記樹脂を含有しているので、プロトン(H⁺)の解離によって、プロトン伝導体の酸性度が著しく大きくなった場合においても、酸化劣化し難く、耐久性に優れており、プロトン伝導性薄膜として好適に用いることができ、更には常温を含む広い温度域にわたって高伝導度を発揮することが可能である。

【0046】さらに、本発明のプロトン伝導体は、前記フラーレン誘導体を含有しているので、雰囲気依存性が小さく、乾燥空気中においても、十分なプロトン伝導性を示し、継続的に使用することができるが、水分が存在していても差支えない。例えば、本発明のプロトン伝導体が、前記パーフルオロスルホン酸系樹脂と前記フラーレン誘導体とを含有する場合、水分の存在下では前記パーフルオロスルホン酸系樹脂もまたプロトン解離能を示すので、よりプロトン伝導度を向上させることができる。

【0047】本発明のプロトン伝導体は、各種の電気化学デバイスに好適に使用できる。すなわち、第1極と、第2極と、これらの両極間に挟持されたプロトン伝導体とからなる基本的構造体において、そのプロトン伝導体

に本発明のプロトン伝導体を好ましく適用することができる。

【0048】更に具体的に言うと、第1極及び/又は第2極が、ガス電極である電気化学デバイスとか、第1極及び/又は第2極に活物質性電極を用いる電気化学デバイスなどに対し、本発明のプロトン伝導体を好ましく適用することが可能である。

【0049】以下、本発明のプロトン伝導体を燃料電池に適用した例について説明する。

【0050】その燃料電池のプロトン伝導のメカニズムは図4の模式図に示すようになり、プロトン伝導部1は第1極(たとえば水素極)2と第2極(たとえば酸素極)3との間に挟持され、解離したプロトン(H⁺)は図面矢印方向に沿って第1極2側から第2極3側へと移動する。

【0051】図5には、本発明のプロトン伝導体を用いた燃料電池の一具体例を示す。この燃料電池は、触媒2a及び3aをそれぞれ密着又は分散させた互いに対向する、端子8及び9付きの負極(燃料極又は水素極)2及び正極(酸素極)3を有し、これらの両極間にプロトン伝導部1が挟着されている。使用時には、負極2側では導入口12から水素が供給され、排出口13(これは設けないこともある。)から排出される。燃料(H₂)14が流路15を通過する間にプロトンを発生し、このプロトンはプロトン伝導部1で発生したプロトンとともに正極3側へ移動し、そこで導入口16から流路17に供給されて排気口18へ向かう酸素(空気)19と反応し、これにより所望の起電力が取り出される。

【0052】かかる構成の燃料電池は、プロトン伝導部1でプロトンが解離しつつ、負極2側から供給されるプロトンが正極3側へ移動するので、プロトンの伝導率が高い特徴がある。従って、加湿装置等は不必要となるので、システムの簡略化、軽量化を図ることができる。

【0053】図9に示す水素-空気電池は、薄膜状のプロトン伝導体(本発明のプロトン伝導体)20を中にして水素極21と空気極22とが対向配置され、これらの外側を、テフロン(登録商標)板24aと、多数の孔25を設けたテフロン板24bとで挟み込み、全体をボルト26a、26b及びナット27a、27bにより固定したもので、各極から外部に水素極リード28a、空気極リード28bが取り出されている。

【0054】また、図10に示す電気化学デバイスは、内面に負極活物質層30を設けた負極31と、外面にガス透過支持体32を設けた正極33(ガス電極)との間に、プロトン伝導体34が挟持された構造を有しており、このプロトン伝導体34に本発明のプロトン伝導体がいられる。なお、負極活物質30には、水素吸蔵合金、又はフラーレンなどのカーボン材料に水素吸蔵合金を担持させたものが好ましく、ガス透過支持体32には、たとえば多孔性のカーボンペーパーなどが用いられ、

正極33は、たとえば白金をカーボン粉末に担持させた材料をペースト状に塗布、形成するのが好ましい。なお、負極31の外端と正極33の外端との隙間は、ガスケット35により塞がれている。この電気化学デバイスでは、正極33側に水分を存在させて、充電を行うことができる。

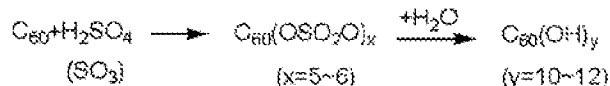
【0055】また、図11に示す電気化学デバイスは、内面に負極活物質層37を設けた負極38と、内面に正極活物質層39を設けた正極40との間に、薄膜状の本発明のプロトン伝導体41を挟持させた構造を有し、正極活物質39としては、たとえば水酸化ニッケルを主成分とするものが用いられる。なお、この電気化学デバイスも負極38の外端と正極40の外端との隙間は、ガスケット42によって塞がれている。

【0056】上述したいずれの電気化学デバイスも、上記図4の模式図に基づいて説明した内容と同様のメカニズムでプロトン伝導効果を発揮することができる。

【0057】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。

【0058】＜ポリ水酸化フラーレンの合成＞この合成



【0059】＜実施例1のポリ水酸化フラーレンペレットの製造＞次に、このポリ水酸化フラーレンの粉末70mgをとり、これとポリ塩化ビニルの粉末10mgとを混合し、ジメチルホルムアミド0.5mlを加えてよく攪拌した。そして、この混合物を直径15mmの円形の型に流し込み、減圧下において溶媒を蒸発させた。その後、プレスを行い、直径15mmのペレットを得た。このペレットは厚みが約300ミクロンであった。これを実施例1のペレットとする。

【0060】＜ポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル（金エステル化）の合成＞これも同様に、前記の文献を参考にしておこなった。上記得られたポリ水酸化フラーレンの粉末1gを60mlの発煙硫酸中に投下し、室温にて窒素雰囲気下で3日間攪拌した。得られた反応物を、氷浴内で冷やした無水ジエチルエーテル中に少しずつ投下し、その沈殿物を遠心分離で分別し、さらにジエチルエーテルで3回、およびジエチルエーテルとアセトニトリルの2：1混合液で2回洗浄した後、40℃にて減圧下で乾燥させた。このようにして得られた粉末のFT-IR測定を行ったところ、前記文献中に示されている、すべての水酸基が硫酸水素エステル化されたもののIRスペクトルとほぼ一致し、この粉末が目的物質であるポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステルと確認できた。

【0061】上記の反応は、例えばC₆₀(OH)_yについて次のように表わすことができる（以下、同様）。

は、文献（Chiang, L. Y.; Wang, L. Y.; Swirczewski, J. W.; Soled, S.; Cameron, S., J. Org. Chem. 1994, 59, 3960）を参考にしておこなった。C₇₀を約15%含むC₆₀/C₇₀フラーレン混合物の粉末2gを発煙硫酸30ml中に投じ、窒素雰囲気中で60℃に保ちながら3日間攪拌した。得られた反応物を、氷浴内で冷やした無水ジエチルエーテル中に少しずつ投下し、その沈殿物を遠心分離で分別し、さらにジエチルエーテルで3回、およびジエチルエーテルとアセトニトリルの2：1混合液で2回洗浄したあと、40℃にて減圧中で乾燥させた。さらに、この乾燥物を60mlのイオン交換水中に入れ、85℃で窒素によるバブリングを行いながら10時間攪拌した。反応生成物は遠心分離によって沈殿物を分離し、この沈殿物をさらに純水で数回洗浄し、遠心分離を繰り返した後に、40℃で減圧乾燥した。このようにして得られた茶色の粉末のFT-IR測定を行ったところ、上記文献に示されているC₆₀(OH)₁₂のIRスペクトルとほぼ一致し、この粉末が目的物質であるポリ水酸化フラーレンと確認された。上記の反応は、例えばC₆₀について次のように表わすことができる。

【化1】

【化2】



【0062】＜実施例2のポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステルペレットの製造＞このポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステルの粉末70mgをとり、これとポリ塩化ビニルの粉末10mgとを混合し、ジメチルホルムアミド0.5mlを加えてよく攪拌した。この混合物を直径15mmの円形の型に流し込み、減圧下において溶媒を蒸発させた。その後、プレスを行い、直径15mmのペレットを得た。このペレットは厚みが約300ミクロンであった。これを実施例2のペレットとする。

【0063】＜比較例1のフラーレン凝集ペレットの製造＞比較のため、前記実施例で合成原料に用いたフラーレンの粉末90mgを用いる以外は実施例1と同様に、直径15mmの円形ペレット状になるように一方向へのプレスを行った。このペレットは厚みが約300ミクロンで、これを比較例1のペレットとする。

【0064】各ペレットのプロトン伝導率の測定

ポリ水酸化フラーレンのペレット（実施例1）、ポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステルのペレット（実施例2）及び比較例1のペレットの伝導率を測定するために、まず、ペレットと等しい直径15mmのアルミニウム板でそれぞれのペレットの両側を挟み、これに7MHzから0.01Hzまでの交流電圧（振幅0.1V）を印加し、各周波数における複素インピーダンスを測定し

た。測定は、乾燥雰囲気下で行った。

【0065】インピーダンス測定に関し、実施例1及び2のペレットからなるプロトン伝導体のプロトン伝導部1は、電気的には、図6(A)に示すような等価回路を構成しており、抵抗4と容量5の並列回路で表されるプロトン伝導部1も含めて、第1極2と第2極3との間にそれぞれ容量6と6'とを形成している。なお、容量5はプロトンが移動するときの遅延効果（高周波のときの位相遅れ）を表し、抵抗4はプロトンの動き易さのパラメータを表す。

【0066】ここで、測定インピーダンス Z は、 $Z = \text{Re}(Z) + i \cdot \text{Im}(Z)$ で表され、上記等価回路で示されるプロトン伝導部の周波数依存性を調べた。

【0067】なお、図6(B)は、プロトン解離性のない比較例1のフラーレン分子を用いた場合（上記の比較例1）の等価回路であり、図中の1aはフラーレン部である。

【0068】図7に、実施例1のポリ水酸化フラーレンのペレット及び比較例1のペレットについてのインピーダンス測定結果を示す。

【0069】これによれば、比較例1においては、複素インピーダンスの周波数特性Bはおおよそキャパシター単独の挙動と同様であり、フラーレン自体の凝集体については荷電粒子（電子、イオンなど）の伝導挙動は一切観測されなかった。それに比べてポリ水酸化フラーレンの場合Aは、高周波数部分に偏平ではあるが、非常にき

れいな単一の半円状円弧を見ることができる。これは、ペレット内部においてなんらかの荷電粒子の伝導挙動が存在していることを示している。さらに、低周波数領域においては、インピーダンスの虚数部分の急激な上昇が観測される。これは、徐々に直流電圧に近づくにつれてアルミニウム電極との間で荷電粒子のブロッキングが生じていることを示しており、当然、アルミニウム電極側における荷電粒子は電子であるから、ペレット内部の荷電粒子は電子やホールではなく、それ以外の荷電粒子、すなわちイオンであることがわかる。用いたフラーノールの構成から、この荷電粒子はプロトン以外には考えられない。

【0070】高周波数側に見られる円弧のX軸切片から、この荷電粒子の伝導率を求めることができ、実施例1のポリ水酸化フラーレンのペレットにおいては、おおよそ $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ と計算される。更に、実施例2のポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステルペレットについても同様の測定を行ったところ、ポリ水酸化フラーレンの場合と全体の形状については同様なインピーダンスの周波数特性となった。ただし、円弧部分のX切片から求められる伝導率は表1に示すようにそれぞれ異なる値となった。

【0071】

【表1】表1 本発明に基づくプロトン伝導体ペレットの伝導率（25℃）

ペレットの種類	伝導率 (S/cm)
ポリ水酸化フラーレン (実施例1)	1×10^{-6}
ポリ水酸化フラーレン 硫酸水素エステル (実施例2)	2×10^{-4}

【0072】このように、水酸基が OSO_3H 基に置き換わると、ペレット中の伝導率は大きくなる傾向を示している。これは、水酸基よりも OSO_3H 基の方が水素の電離が起こり易いことによるものである。そして、水酸基、 OSO_3H 基のどちらの場合も、または双方が混在する場合においても、この種のフラーレン誘導体の凝集体は、乾燥雰囲気中において、室温でプロトン伝導が可能であることを見出すことができた。

【0073】次に、実施例1のポリ水酸化フラーレンのペレットを用い、上記の複素インピーダンス測定を160℃から-40℃までの温度範囲で行い、その時の高周波側の円弧から求めた伝導率の温度依存性を調べた。結果をアレニウス型のプロットとして示したのが図8であ

ポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル
THF

33重量%
66.6重量%

【0076】＜ポリ塩化ビニル溶液の作製＞ポリ塩化ビニル材料（丸棒）を旋盤加工してポリ塩化ビニル切粉を採取した。この時、他の物質は混合させないことに注意

る。このように、160℃から-40℃において伝導率が直線的に変化していることがわかる。つまり、この図は、上記温度範囲において単一のイオン伝導機構が進行可能であることを示している。すなわち、本発明に基づくプロトン伝導体は、室温を含む広い温度範囲、特に160℃といった高温や-40℃といった低温においても伝導が可能である。

【0074】＜フラーレン誘導体溶液の作製＞上記得られたポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステルとTHF（テトラヒドロフラン）とを、以下に示す割合で混合し、フラーレン誘導体溶液を作製した。

【0075】

し、上記得られたポリ塩化ビニル切粉とTHF（テトラヒドロフラン）を混合させ溶液を作製した。ポリ塩化ビニル切粉とTHFの混合比を以下に示す。

【0077】

ポリ塩化ビニル

10重量%

THF

90重量%

【0078】＜実施例3の薄膜の作製＞上述した方法で得られたフラーレン誘導体溶液内のポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステルと、ポリ塩化ビニル溶液を混合し、

超音波洗浄機で3分混合した。得られた混合液の組成を以下に示す。

【0079】

ポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル

25重量%

THF

72.5重量%

ポリ塩化ビニル

2.5重量%

【0080】ガラス板に厚さ125 μ mのマスキングシートとして、上記得られたポリ塩化ビニル溶液とフラーレン誘導体溶液との混合液を往復塗布した。次にマスキングシートを交換して、上記往復塗布と同様の塗布方法で2層塗布を行った後、10分程度乾燥させたら、ガラス板に塗布された膜（プロトン伝導膜）は簡単にガラス板から剥離することができた。これを実施例3のプロトン伝導膜とする。

ト：厚み20 μ m）を張り、プレスで1ton/cm²の圧力を2分間かけた。

【0082】膜厚測定

ここで、加圧後の膜厚みについて測定を行った。測定は上記得られた加圧後のプロトン伝導膜1枚につき、8箇所について行い、合計膜4枚を測定し、その結果を下記表2に示す。

【0083】

【表2】表2

プロトン伝導膜	平均値	最大値	最小値
A	4.3 μ m	5.1 μ m	3.6 μ m
B	3.9 μ m	4.7 μ m	2.9 μ m
C	3.2 μ m	3.9 μ m	2.5 μ m
D	3.6 μ m	4.5 μ m	2.4 μ m

【0084】上記表2によれば、本発明に基づく実施例3のプロトン伝導体は、例えばポリ塩化ビニル樹脂を含有しているので、1ton/cm²で2分間のプレスによって、各膜とも厚み平均値が4.5 μ m以下と好ましい成形性を示した。

【0085】発電試験

まず、Pt触媒付き水素極（外径30mm）及び酸素極（外径34mm）をそれぞれ作製し、さらに外径34mmの円形穴をもつプラスチック製のマスクを酸素極上にのせ、先に作製しておいた上記のポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステルとポリ塩化ビニルの混合液をたらし、マスクの穴の中で均一に広げた。その後、室温で乾燥させた後、マスクを外した。その上に、水素極を重ね、1平方センチメートル当たり約5トンの圧力でプレスし、実施例3のプロトン伝導膜を有するセルを完成させた。このセル4枚分を接続し、4連モジュールとして組み立て、下記の条件下で発電試験を行った。

【0086】即ち、水素極への水素供給量10cc/minとし、酸素極を大気に開放したところ、1セル当たり1.2Vの起電力を得ることができた。

【0087】＜比較例2のナイロン系樹脂含有膜の作製＞上記ポリ塩化ビニルの代わりに、ナイロン系樹脂を用いた以外は、実施例3と同様の方法で比較例2のプロトン伝導膜を作製した。

【0088】耐酸性試験

上記得られた実施例3の膜と比較例2のナイロン系樹脂含有膜の耐酸性度の測定をしたところ、比較例2は、酸性に弱いとされるナイロン系樹脂を用いて製膜を試みたが、時間の経過と共に膜が崩壊した。一方、上記得られた実施例3の膜は、上述したような膜の劣化は見られなかった。

【0089】以上より明らかなように、本発明に基づく実施例1～3のプロトン伝導体は、耐酸性の優れた樹脂を含有するので、プロトン伝導体の酸性度が、プロトン（H⁺）の解離によって著しく大きくなった場合においても、酸化劣化し難く、耐久性に優れており、プロトン伝導性薄膜として好適に用いることができる。

【0090】ここで、上述の実施例では、ポリ塩化ビニル樹脂とフラーレン誘導体（ポリ水酸化フラーレンまたはその硫酸水素エステル）とを含有するプロトン伝導体薄膜の作製を行ったが、本発明に基づくプロトン伝導体は以下に示す如くに変更することも可能である。

【0091】上述の実施例では、ポリ塩化ビニル樹脂を用いたが、本発明に基づくプロトン伝導体は、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル系共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエチレンオキシド、ポリフェニレンオキシド、パーフルオロスルホン酸系樹脂及びこれらの誘導体（即ち、各種置換基を有す

るもの等)からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂を用いることができる。

【0092】また、フラーレン誘導体としてポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル(全エステル化)を用いたが、本発明に基づくプロトン伝導体は、フラーレン分子を構成する炭素原子にプロトン(H^+)解離性の基を導入してなるフラーレン誘導体、例えばフラレノールやポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル(部分エステル化)などを用いることができる。

【0093】また、乾燥雰囲気下で各試験を行ったが、本発明に基づくプロトン伝導体は、水分存在下で用いることも可能である。

【0094】更に、混合溶液を塗布することでプロトン伝導膜の製膜を行ったが、本発明に基づくプロトン伝導体は、熔融成形による製膜も可能で、更に、塗布に代わって印刷による製膜も可能である。

【0095】

【発明の作用効果】以上の説明から明かなように、本発明のプロトン伝導体は、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル系共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエチレンオキサイド、ポリフェニレンオキサイド、パーフルオロスルホン酸系樹脂及びこれらの誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂と、フラーレン分子を構成する炭素原子にプロトン(H^+)解離性の基を導入してなるフラーレン誘導体とを含有しているので、膜強度及びガス透過防止能に優れ、かつ耐酸性及び耐熱性等の良好な薄膜として用いることができる。

【0096】従って、上記プロトン伝導体の酸性度が、プロトン(H^+)の解離によって著しく大きくなった場合においても、酸化劣化し難く、耐久性に優れており、プロトン伝導性薄膜として好適に用いることができ、更には常温を含む広い温度域にわたって高伝導性を発揮することができる。

【0097】また、本発明のプロトン伝導体は、雰囲気依存性が小さく、乾燥空気中においても、十分なプロトン伝導性を示し、継続的に使用することができる。

【0098】また、本発明の電気化学デバイスは、前記本発明のプロトン伝導体を用いているので、本発明のプロトン伝導体と同様の効果が奏せられ、また加湿装置等は不要となり、システムの小型化、簡素化を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に使用可能なフラーレン誘導体の一例であるポリ水酸化フラーレンの構造図である。

【図2】同、フラーレン誘導体の例を示す模式図である。

【図3】同、フラーレン分子のみの構造図である。

【図4】本発明のプロトン伝導体の一例を示す模式図である。

【図5】本発明の一実施の形態による燃料電池の概略構成図である。

【図6】本発明の実施例に用いたペレットの電気的な等価回路を比較して示す図である。

【図7】同、ペレットの複素インピーダンスの測定結果を比較して示す図である。

【図8】同、ペレットのプロトン伝導率の温度依存性を示す図である。

【図9】本発明の他の実施の形態による水素-空気電池の概略構成図である。

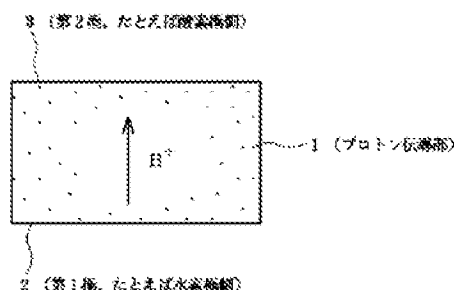
【図10】本発明の他の実施の形態による電気化学デバイスの概略構成図である。

【図11】本発明の更に他の実施の形態による電気化学デバイスの概略構成図である。

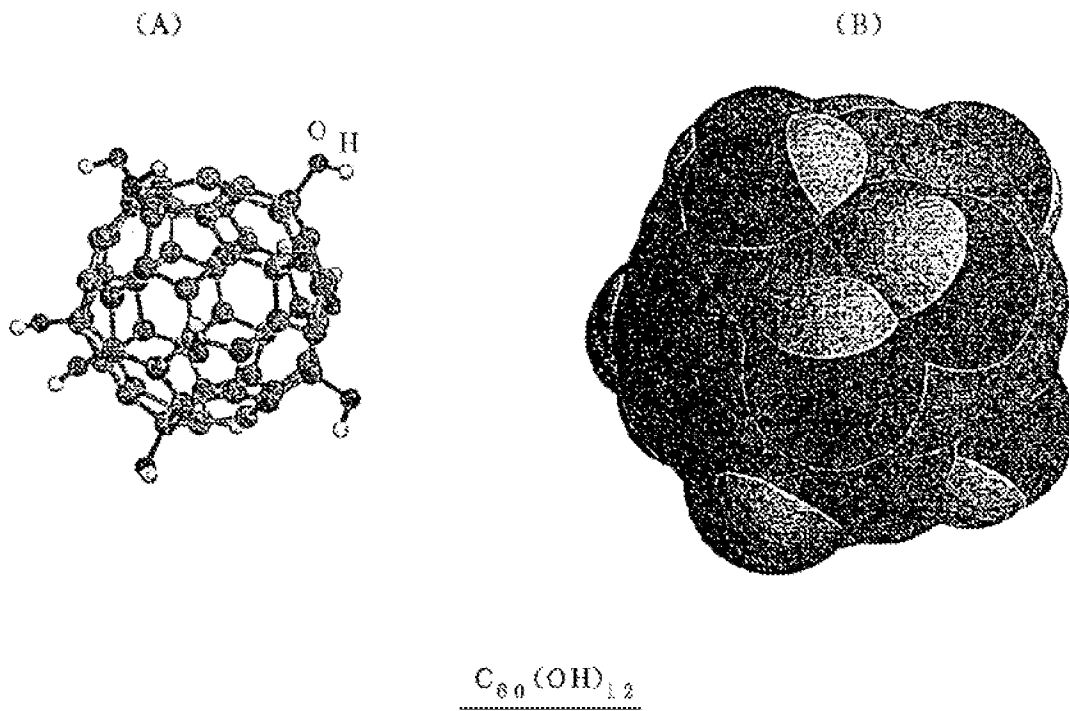
【符号の説明】

1…プロトン伝導部、2…第1極(水素極)、2a…触媒、3…第2極(酸素極)、3a…触媒、14…水素、19…酸素(空気)、20…プロトン伝導体、21…水素極、22…空気極、24a…テフロン板、24b…孔を設けたテフロン板、30…負極活物質、31…負極、32…ガス透過支持体、33…正極(ガス電極)、34…プロトン伝導体、35…ガスケット、37…負極活物質、38…負極、39…正極活物質、40…正極、41…プロトン伝導体、42…ガスケット

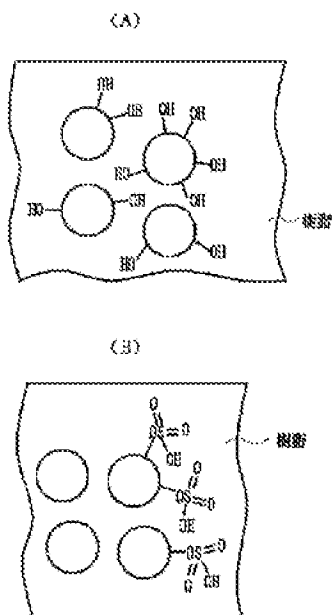
【図4】



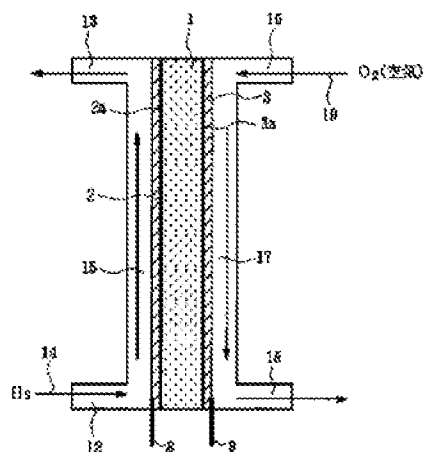
【図1】



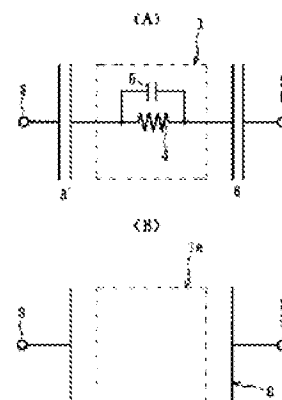
【図2】



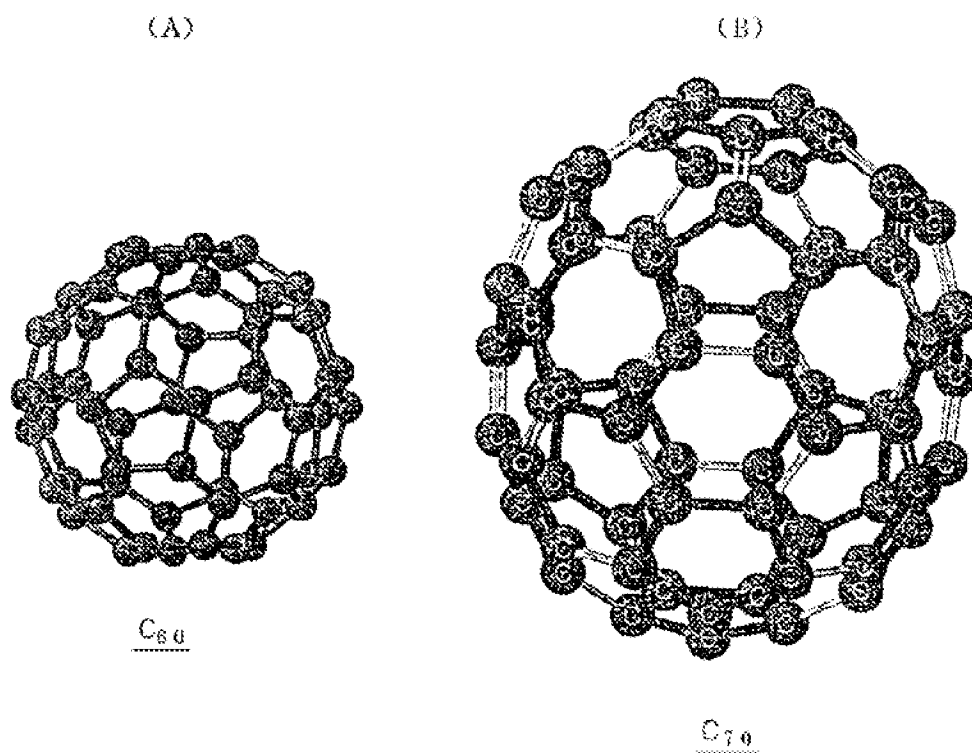
【図5】



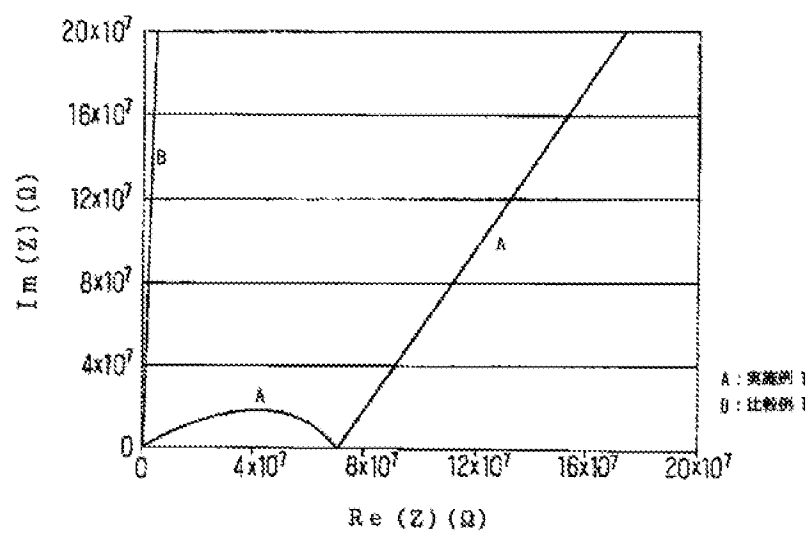
【図6】



【図3】

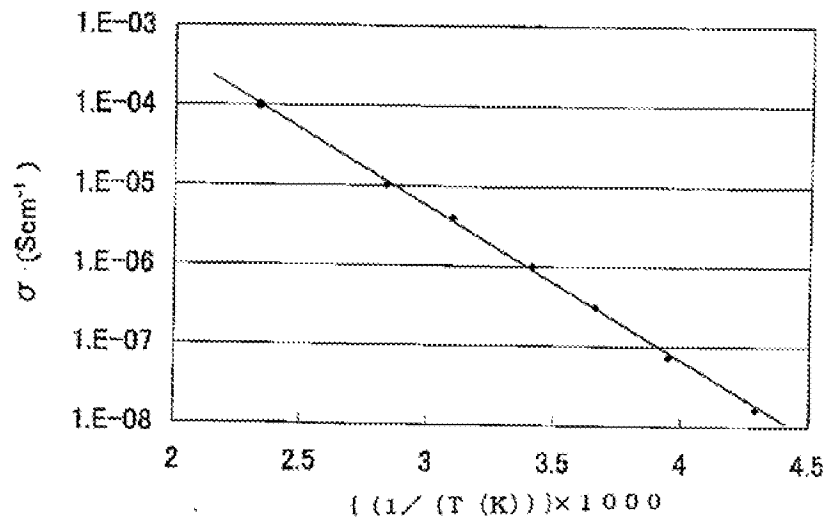


【図7】

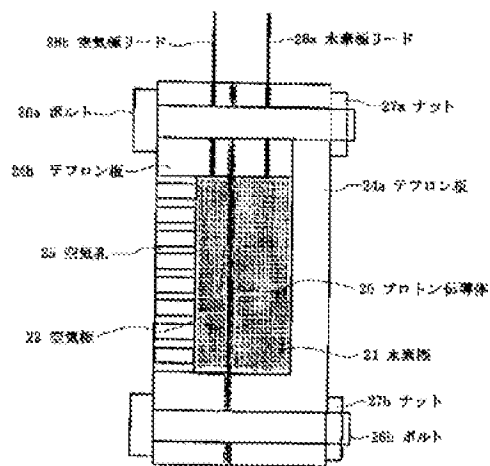


【図8】

実施例1

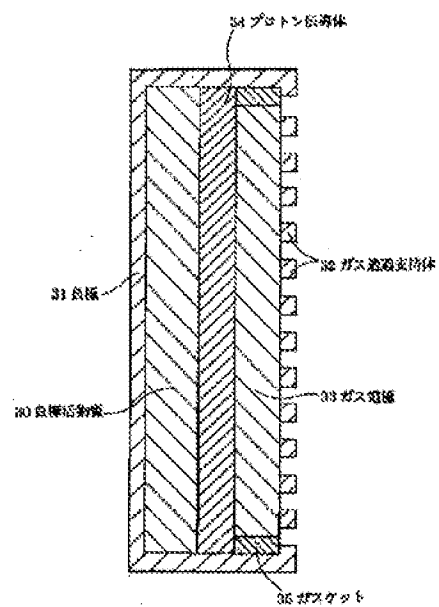


【図9】

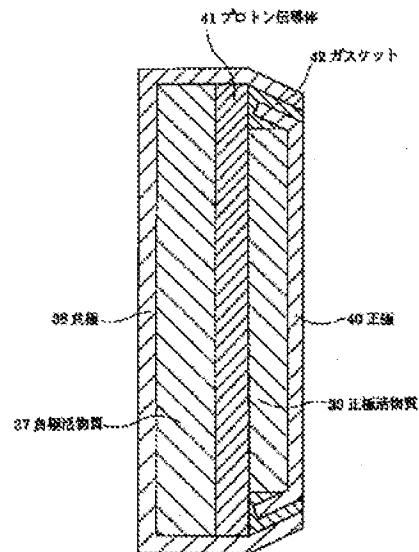


本発明に基づく水素-空気電池の概略

【図10】



【図11】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	ターム (参考)
H 0 1 M	10/40	H 0 1 M	B
	12/08		K
			S

F ターム (参考) 5G301 CA30 CD01
 5H024 AA01 CC01 FF21
 5H026 AA06 CX05 EE05 EE18 EE19
 5H029 AJ01 AJ11 AM16 DJ09 EJ04
 HJ01 HJ02
 5H032 AA00 AA01 A501 A512 CC17
 EE01 EE04 EE08 HH01